

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 1 月 29 日 (29.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/009647 A1(51) 国際特許分類⁷: C08F 2/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009315

(22) 国際出願日: 2003 年 7 月 23 日 (23.07.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-215532 2002 年 7 月 24 日 (24.07.2002) JP
特願2003-53284 2003 年 2 月 28 日 (28.02.2003) JP

(74) 代理人: 朝日奈 宗太, 外 (ASAHINA, Sohta et al.); 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka (JP).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): JP, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 入江 正樹 (IRIE, Masaki) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 徳野 敏 (TOKUNO, Satoshi) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 入江 貞成

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING FLUOROPOLYMER

(54) 発明の名称: 含フッ素ポリマーの製造方法

(57) Abstract: A process for producing a fluoropolymer reduced in the content of branches and in weight change at high temperatures. It is a novel process substantially free from compositional distribution. It is a batch copolymerization process conducted under such conditions that the reduced temperature and reduced pressure obtained from the critical constants calculated with the Peng-Robinson equation from the critical temperature, critical pressure, and proportion of each monomer present in the vapor phase inside the reaction vessel are 0.95 or higher and 0.80 or higher, respectively. In the process, the proportions by weight of the additional monomers, i.e., ingredients A_1, A_2, \dots, A_n , are calculated using the equation $(a_1 - a'_1 \times B) : (a_2 - a'_2 \times B) \dots (a_n - a'_n \times B)$ [wherein n is the number of kinds of monomer units in the target polymer; a_1, a_2, \dots, a_n (%) are the percentages by weight of the respective kinds of monomer units in the target polymer composition; a'_1, a'_2, \dots, a'_n (%) are the percentages by weight of the respective monomer ingredients in the initial monomer composition; and B is the ratio of the specific gravity of vapor-phase monomers during polymerization to that of the target polymer]. Additional monomers comprising the additional monomers in those proportions by weight are added to produce a fluoropolymer.

(57) 要約: 分岐鎖が少なくかつ高温での重量変化の少ない含フッ素ポリマーの製造方法であって、実質的に組成成分のない新規な方法を提供する。反応槽内の気相部分における各モノマーの臨界温度、臨界圧力、およびそれぞれの組成比から Peng-Robinson 式を用いて算出した臨界定数の換算温度が 0.95 以上、換算圧力が 0.80 以上の条件下で行われるバッチ式共重合法であって、目的ポリマーのモノマー成分数を n 、各モノマーの成分名を A_1, A_2, \dots, A_n 、目的ポリマー組成の各モノマー成分の重量百分率を a_1, a_2, \dots, a_n (%)、初期モノマー組成の各モノマー成分の重量百分率を a'_1, a'_2, \dots, a'_n (%)、重合時気相モノマーの比重/目的ポリマーの比重を B としたときに、成分 A_1, A_2, \dots, A_n の順に式: $(a_1 - a'_1 \times B) : (a_2 - a'_2 \times B) \dots (a_n - a'_n \times B)$ によって各モノマーの追加モノマー組成重量比を算出し、該追加モノマー組成重量比の追加モノマーを含有する追加モノマーを添加し、含フッ素ポリマーを製造する。

WO 2004/009647 A1

明 細 書

含フッ素ポリマーの製造方法

技術分野

本発明は、高圧での含フッ素ポリマー重合法において問題であった組成分布が実質的に発生しない含フッ素ポリマーの製造方法に関する。さらに、この方法によって製造したポリマーであって、効率的に加硫でき、圧縮永久歪みが小さく、機械的特性にも優れた加硫フッ素ゴムを与える組成物に関する。さらに、組成分布が均一で、ムーニー粘度が極めて低い新規な含フッ素ポリマーおよびその製造法に関する。加えて、この低粘度ポリマーの加工助剤としての用途および加硫フッ素ゴムの製造方法に関する。

背景技術

ビニリデンフルオライド (VdF) 系エラストマーとしては、これまで多くの組成のものが提案されている。そうしたVdF系エラストマーとしては、VdFとヘキサフルオロプロピレン (HFP) (VdF/HFP = 60~15/40~85 (重量%)) との2元共重合体 (たとえば、特公昭33-7394号公報参照) ; テトラフルオロエチレン (TFE) とVdFとHFPとからなり、TFEが3~35重量%であってVdF/HFPの重量比が2.33/1~0.667/1である3元共重合体 (たとえば、特公昭36-3495号公報参照) ; テトラフルオロエチレン (TFE) とVdFとHFPとからなり、TFEが10~30重量%であってVdF/HFPの重量比が1.6/1.0~4.0/1.0である3元共重合体 (たとえば、特公昭48-18957号公報) ; VdF 57~61重量%とHFP 27~31重量%とTFE 10~14重量%からなる3元共

重合体（たとえば、特開昭 5 3 - 1 4 9 2 9 1 号公報）などが知られている。さらに V d F 系の共重合体の製法としては、連鎖移動剤の存在下で V d F と、炭素原子と少なくとも同数のフッ素原子を含有する少なくとも 1 種の他のフッ素化エチレン性不飽和単量体を含む V d F 系エラストマーを製造するといった方法も提案されている（たとえば、特開昭 4 7 - 5 9 4 4 号公報参照）。

ところで含フッ素エラストマーの成形加工は、一般的なゴムの加工装置を用いて行なわれる。すなわち、練りロールやニーダーによる混練り、押出機やカレンダーロール、プレス機などによる成形、プレスインジェクションなどによる一次加硫、最後にオープンによる二次加硫の順で通常行なわれる。

ところが、前記含フッ素エラストマーだけでは混練時のロール加工性や圧縮成形時の離型性がわるく、金型汚れを十分に防止できず、またインジェクション成形時の流れ性がわるいなどの成形加工上の問題があった。そこで、これらの成形加工上の問題を解消するために分子量分布を広くすることが提案された（たとえば、特開昭 5 2 - 6 2 3 9 1 号公報、特開平 4 - 2 0 9 6 4 3 号公報参照）。

しかし低分子量成分を増やすことで今度は耐圧縮永久歪み性が低下し、伸びや引張強度などの機械的強度、さらには耐溶剤性までもわるくなるという傾向が出てきた。さらに、従来知られていなかったほど低粘度のエラストマーを得る目的に対しては、より低分子量成分が増加するため、加硫物性はさらに低下することは容易に想像できた。

このように耐圧縮永久歪み性や機械的特性などの物性と成形加工性とは相反する特性であると考えられており、現実には、物性と成形加工性とのバランスを取るために、用途に応じて重合体の分子量および分子量分布を調整したり、重合体末端の構造を変更したり、あるいはいずれかの特性を

犠牲にしている。

さらにＯ－リングやガスケットなどのシール材用の含フッ素エラストマー一組成物には、とくに低い圧縮永久歪みが求められ、さらに効率的な加硫性（速い加硫速度と高い架橋密度）が要求されている。圧縮永久歪みはシール性能を評価する際の重要なファクターであり、圧縮永久歪みが高いと短期間にシール能が喪失してしまう。加硫性は成形加工における生産性を大きく左右するファクターであり、要求される物性を満たす範囲で可能な限り加硫性が高いことが望まれている。また、とくにインジェクション成形では優れた流れ性が求められており、流れ性がわるいと金型への注入がしにくく必要以上に材料を使用しなければならなくなったり、また成形体の厚さが不均一になることもある。

加硫性を効率化するために、従来から重合開始剤として使用される過硫酸アンモニウムに起因するイオン性末端（または酸末端）を極力減少させることが提案されている。たとえば重合開始剤に油溶性の有機過酸化物を用いたり（たとえば、特開平６－３０２４８７号公報、特開平８－３０１９４０号公報参照）、フルオロアルキルスルフィネートと有機過酸化物とを組合せたりする方法（たとえば、米国特許第５２５６７４５号明細書参照）がある。しかしこれらの方法では、加硫性以外の加工性の点で満足し得ない。

加硫効率と耐圧縮永久歪み性を同時に向上させる方法として、ホスホニウム化合物などを加硫促進剤として添加することが提案されている（たとえば、特開昭６２－５４７５０号公報参照）。しかし、この方法でも加工性の向上が果たせないという問題が残る。

さらに流れ性の改善は前述のように、分子量を低くすることで対応しようとしているが、やはり耐圧縮永久歪み性および加硫効率の点で不十分である。

以上の問題を解決する目的で、ポリマーの分岐鎖が少なく、高温での重量変化が少ない含フッ素エラストマー、およびその製造方法が開示された（たとえば、国際公開第01/34666号パンフレット参照）。この方法によって加硫効率、成形加工性、成形物の圧縮永久歪みなどに優れた含フッ素エラストマーが得られるが、反面、開示された重合方法ではポリマーに組成分布を持つため、目的とは異なる組成の成分を含むという問題が発生していた。さらに、組成分布を一定の幅以下に抑制するためには、空間量を必要以上に確保する必要があり、品質安定性、生産性の点で問題があった。組成分布が発生する原因は、高圧で重合した場合、空間部分に高濃度のモノマーが存在するため、重合の進行によって減少した空間分のモノマーが生成ポリマーに取りこまれるためと考えられる。

従来技術では、重合の進行にともなってポリマー中のHFP濃度が増えていく現象に対応するため、あらかじめ初期モノマーのHFP濃度をより減らした組成とすることで、平均値として目的組成のポリマーを得ていた。しかし、この方法では、重合前後の気相組成が大きく変動するため、ポリマーの組成分布が発生するだけでなく、反応終了後の後重合によって不都合な成分のポリマーが発生しやすい欠点を有していた。また、初期モノマーが組成分布のバッファーも兼ねる重合であるため、一定量の気相量を確保する必要があるため、1バッチあたりのモノマーブロー量が多く、生産性に問題があった。

一方、極めて低粘度のエラストマーを製造するにあたっての思想は開示されておらず、とくに分子量分布 M_w/M_n をシャープにすることが重要である記述がないため、実質的に低粘度ポリマーの製造方法はこれまで知られていなかった。

本発明の目的は、分岐鎖が少なくかつ高温での重量変化の少ない（熱分解や揮発が少ない）含フッ素ポリマーの製造方法であって、実質的に組成

分布がない新規な製造方法を提供することにある。

また本発明の別の目的は、前記製造方法を用いて、従来知られていないほど低粘度であるにもかかわらず加硫効率が高く、成形加工性に優れ、しかも圧縮永久歪みが低い加硫フッ素ゴムを与える含フッ素ポリマーおよびその組成物を提供することにある。また、上記組成物を、減圧下、脱泡処理しながら1次加硫する加硫フッ素ゴムの製造方法も提供する。

加えて、この低粘度ポリマーの加工助剤としての用途に関する。

発明の開示

すなわち本発明は、反応槽内の気相部分における各モノマーの臨界温度、臨界圧力、およびそれぞれの組成比から Peng-Robinson 式を用いて算出した臨界定数の換算温度 (T_R) が 0.95 以上、換算圧力 (P_R) が 0.80 以上の条件下で行われるバッチ式共重合法であって、目的ポリマーのモノマー成分数を n (n は 2 以上の整数)、各モノマーの成分名を A_1 、 A_2 、 \dots A_n 、目的ポリマー組成の各モノマー成分 A_1 、 A_2 、 \dots A_n の重量百分率をそれぞれ a_1 、 a_2 、 \dots a_n (%) (ただし、 a は $\sum_n a_n = 100$ をみたす)、初期モノマー組成の各モノマー成分の重量百分率をそれぞれ a'_1 、 a'_2 、 \dots a'_n (%) (ただし、 a' は $\sum_n a'_n = 100$ をみたし、 a'_1 、 a'_2 、 \dots a'_n は設定した重合条件によって一義的に定められる)、重合時気相モノマーの比重/目的ポリマーの比重を B としたときに、成分 A_1 、 A_2 、 \dots A_n の順に式：

$$(a_1 - a'_1 \times B) : (a_2 - a'_2 \times B) \cdots (a_n - a'_n \times B)$$

によって各モノマーの追加モノマー組成重量比を算出し、該追加モノマー組成重量比の追加モノマーを含有する追加モノマーを添加する含フッ素ポリマーの製造方法に関する。

重合時の圧力は共重合するモノマーの種類や組成比によるが、たとえば

4 MP a 以上とすることができる。前記圧力は、たとえば得ようとする含フッ素ポリマーが、ビニリデンフルオライドおよびヘキサフルオロプロピレンからなる共重合体であって、ビニリデンフルオライド：ヘキサフルオロプロピレンがモル比で9：1～5：5である場合に好適に用いる。また、重合圧力はたとえば3 MP a 以上とすることができる。前記圧力は、たとえば得ようとする含フッ素ポリマーがビニリデンフルオライド、ヘキサフルオロプロピレン、およびテトラフルオロエチレンからなる共重合体であって、ビニリデンフルオライド：ヘキサフルオロプロピレンがモル比で9：1～5：5であり、かつテトラフルオロエチレンが40モル%以下である場合に好適に用いる。

また、前記含フッ素ポリマー、加硫剤および加硫促進剤からなる含フッ素ポリマー組成物に関する。

前記含フッ素ポリマーが、121℃におけるムーニー粘度が15以下、および実質的にヨウ素を含まない含フッ素ポリマーであり、加硫したときの圧縮永久歪みが25%以下であることが好ましい。

前記含フッ素ポリマーにおいて、GPCで測定した重量平均分子量／数平均分子量が3.0以下であることが好ましい。

ビニリデンフルオライドおよびヘキサフルオロプロピレンからなる共重合体であって、ビニリデンフルオライド：ヘキサフルオロプロピレンがモル比で9：1～5：5であり、かつテトラフルオロエチレンを0～40モル%含み、さらに重量平均分子量が14万以下、重量平均分子量／数平均分子量が3.0以下であり、実質的にヨウ素を含まず、加硫したときの圧縮永久歪みが30%以下である含フッ素ポリマーに関する。

前記含フッ素ポリマー、加硫剤、および加硫促進剤からなる含フッ素ポリマー組成物に関する。

また、前記製造方法により得られ、121℃におけるムーニー粘度が1

5 以下、および実質的にヨウ素を含まない含フッ素ポリマーからなる加工助剤に関する。

また、前記加工助剤と、121℃におけるムーニー粘度が15以上である含フッ素ポリマーとからなる含フッ素ポリマー組成物に関する。

前記含フッ素ポリマーと加硫剤および加硫促進剤からなる含フッ素ポリマー組成物を、減圧下、脱泡処理しながら1次加硫する加硫フッ素ゴムの製造方法に関する。

発明を実施するための最良の形態

本発明に使用する反応槽は、加圧下に重合を行なうので、耐圧容器を使用する。この反応槽内に乳化重合用の目的とするポリマーと同じ組成のポリマー粒子を含む水性媒体（通常は純水）を入れ、水相部分とする。反応槽はこの水相部分と気相部分とから構成されており、気相部分を窒素などで置換したのち重合性モノマーを導入する。ついで反応槽内、とくに水相部分を攪拌して重合性モノマーを気相部分から水相部分に供給する。水相部分に供給されたモノマーはポリマー粒子中に浸透し、ポリマー粒子内の重合性モノマー濃度を上げる。気相部分にモノマーを供給しつづけることにより、ポリマー粒子中のモノマー濃度が飽和状態となる（水相部分へのモノマー供給速度が平衡状態になるとも言える）ので、重合開始剤を投入して重合を開始する。

重合を継続していくとモノマーが消費され、生成ポリマー粒子中のモノマー濃度が低下していくため、ポリマー中に常にモノマー（追加モノマー）を供給し続ける。本発明の製造法の特徴は、前記追加モノマーを特定の組成で追加する点にある。

すなわち、下記の計算を行なうことにより、追加モノマーの組成重量比を決定し、供給する。

記

- (1) 目的ポリマーのモノマー成分数を n とする (n は2以上の整数)
- (2) 各モノマーの成分名を A_1, A_2, \dots, A_n とする (枝番は下記各成分の重量百分率の枝番に対応する)
- (3) 目的ポリマー組成の各モノマー成分の重量百分率を a_1, a_2, \dots, a_n (%)とする (ただし、 a は $\sum_n a_n = 100$ をみたす)
- (4) 初期モノマー組成の各モノマー成分の重量百分率を a'_1, a'_2, \dots, a'_n (%)とする (ただし、 a' は $\sum_n a'_n = 100$ をみたし、 a'_1, a'_2, \dots, a'_n は設定した重合条件によって一義的に定められる)
- (5) 重合時気相モノマーの比重/目的ポリマーの比重 $=B$ とする
- (6) 追加モノマー組成重量比は成分名 A_1, A_2, \dots, A_n の順にそれぞれ $(a_1 - a'_1 \times B) : (a_2 - a'_2 \times B) \dots (a_n - a'_n \times B)$ とする。

ここで、モノマー成分数が2つの場合を例にあげる。

- (1) モノマー成分数 $n=2$ である
- (2) モノマーの成分名を A_1, A_2 とする
- (3) 目的ポリマー組成の各モノマー成分の重量百分率を a_1, a_2 (%)とする
- (4) 初期モノマー組成の各モノマー成分の重量百分率を a'_1, a'_2 (%)とする
- (5) 重合時気相モノマーの比重/目的ポリマーの比重 $=B$ とする
- (6) 追加モノマー $A_1 : A_2$ の組成重量比は
$$A_1 : A_2 = (a_1 - a'_1 \times B) : (a_2 - a'_2 \times B)$$
となる。

この添加方法による追加モノマー組成は、目的ポリマーの物性を損なわない程度の誤差であれば許容される。具体的には、計算値であるモル%に

対して、±5モル%以内の誤差が好ましく、±1モル%以内がより好ましい。

具体的な例1として、目的ポリマー組成が、

VdF : HFP = 60 : 40 (重量比百分率)

= 78 : 22 (モル百分率)

である時の追加モノマー組成比計算方法をあげる。

(1) モノマー成分数 $n = 2$

(2) モノマーの成分名 $A_1 = \text{VdF}$ 、 $A_2 = \text{HFP}$

(3) 目的ポリマー組成の各モノマー成分の重量百分率 60、40 (%)

(4) 初期モノマー組成の各モノマー成分の重量百分率 19、81 (%)

(5) $B = \text{モノマー比重 } 0.76 / \text{ポリマー比重 } 1.80 = 0.42$

(6) 追加モノマー VdF : HFP の組成重量比は

$$\begin{aligned} \text{VdF} : \text{HFP} &= (60 - 19 \times 0.42) : \\ &\quad (40 - 81 \times 0.42) \\ &= 52 : 6 \\ &= 90 : 10 \text{ (重量百分率換算)} \\ &= 95 : 5 \text{ (モル百分率)} \end{aligned}$$

許容される範囲 VdF 90～100モル%、HFP 0～10モル%

具体的な例2として、目的ポリマー組成が、

VdF : TFE : HFP = 50 : 20 : 30 (重量比百分率)

= 33 : 21 : 46 (モル百分率)

である時の追加モノマー組成比計算方法をあげる。

(1) モノマー成分数 $n = 3$

(2) モノマーの成分名 $A_1 = \text{VdF}$ 、 $A_2 = \text{TFE}$ 、 $A_3 = \text{HFP}$

(3) 目的ポリマー組成の各モノマー成分の重量百分率

33、21、46 (%)

(4) 初期モノマー組成の各モノマー成分の重量百分率

6、5、90 (%)

(5) $B = \text{モノマー比重} 0.69 / \text{ポリマー比重} 1.80 = 0.38$

(6) 追加モノマー VdF : TFE : HFP の組成重量比は

$$\begin{aligned} \text{VdF} : \text{TFE} : \text{HFP} &= (33 - 6 \times 0.38) : \\ &\quad (21 - 5 \times 0.38) : (46 - 90 \times 0.38) \\ &= 50 : 31 : 19 \text{ (重量百分率換算)} \\ &= 65 : 25 : 10 \text{ (モル百分率)} \end{aligned}$$

許容される範囲 VdF 60～70モル%、TFE 20～30モル%、
HFP 5～15モル%

追加モノマーを前記の組成重量比とすることで、分岐鎖および高温での重量変化の少ない、実質的に組成分布が抑制されたポリマーを得ることができる。すなわち、後重合による物性劣化が少なく、任意の空間体積を設定できるなど生産性の高い条件による製造が可能で、さらに加硫物性の良好なポリマーを得ることが可能となる。

本発明の製造方法において、重合は、反応槽内の気相部分における各モノマーの組成比および臨界温度、臨界圧力から Peng-Robinson 式を用いて算出した臨界定数から求めた、換算温度 (T_R) が 0.95 以上、好ましくは、0.97 以上、換算圧力 (P_R) が 0.80 以上、好ましくは、0.85 以上の条件下で行なわれる。気相部の混合モノマーが換算温度、換算圧力ともに上回ることにより、高いモノマー密度のもとでの重合が可能になり、重合速度が速くなることに加え、主鎖の分岐やイオン末端が少ないポリマーが得られるため、圧縮永久歪みが大幅に改善される。ここで、換算温度とは、

換算温度 $T_R = T / T_c$

(式中、 T は重合時の実際の温度であり、 T_c は Peng-Robinson

on式を用いて算出した臨界温度である)

により決定されるものであり、同様に換算圧力とは、

換算圧力 $P_R = P / P_c$

(式中、Pは重合時の実際の圧力であり、 P_c はPeng-Robinson式を用いて算出した臨界圧力である)

により決定されるものである。

ここで、臨界温度および臨界圧力を決定するPeng-Robinson式について説明する。一般に、重合槽内の初期モノマー密度が高いほど得られるポリマーに組成分布が生じやすいこと、および、特に初期モノマーが臨界点付近からモノマー密度が急激に上昇することが知られている。ところが2成分以上のモノマーを共重合する場合、気相モノマー混合物の臨界点はモノマーの種類と組成比によって変動する。これを各モノマー単独の臨界温度、臨界圧力および初期モノマー組成比から混合モノマーの臨界点を推算する方法として、Peng-Robinson式を採用した。同式の原理はD. Y. Peng and D. B. Robinson, "A New Two-Constant Equation of state," Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 15, (1976), pp. 59. 64. で述べられている。概要としては下記の式を原理としており、実際の計算にはAspen Plus (Aspen Tech社製)などのプロセスシュミレーターが使用できる。

Peng-Robinson式の概略は下記の通りである。

$$P = RT / (V_m - b) - a / [V_m (V_m + b) + b (V_m - b)]$$

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{0.5}$$

$$b = \sum_i x_i b_i$$

ここで、上記式中の a_i 、 $\alpha_i(T)$ 、 m_i 、 b_i は、それぞれ以下のよう
に定義する。

$$a_i = \alpha_i 0.45724 R^2 T_c^2 / P_c$$

$$\alpha_i(T) = [1 + m_i (1 - T_c^{0.5})]^2$$

$$m_i = 0.37464 + 1.54226 \omega_i - 0.26992 \omega_i^2$$

$$b_i = 0.0778 R T_c / P_c$$

また、各パラメータは下記のことを表す。

P : 圧力

T : 温度

V_m : 体積

R : 気体定数

X_i : モノマー成分 i の組成比

T_c : モノマー成分 i の臨界温度

P_c : モノマー成分 i の臨界圧力

ω_i : モノマー成分 i の偏心因子

具体的な計算例として、重合槽内組成が VdF/HFP = 36/64 (モル%) であるときの Peng-Robinson 式による臨界温度、臨界圧力を Aspen Plus Ver. 11.1 を用いて行なったところ、 $T_c = 87.7^\circ\text{C}$ 、 $P_c = 3.05\text{ MPa}$ であった。前記換算温度 $T_R = 0.95$ 、換算圧力 $P_R = 0.80$ による変換を行なうと、この場合の重合条件は、 $T = 69.7^\circ\text{C}$ 以上、 $P = 2.44\text{ MPa}$ 以上である。

換算圧力 (P_R) が、0.80 未満または換算温度 (T_R) が、0.95 未満であると、ポリマー粒子中のモノマー濃度が飽和に達せず、重合速度が低下するだけでなく、目的のポリマーが得られにくい傾向にある。また、前記式から算出される条件式を満たす温度および圧力の中でもさらに好ましい重合温度は、 $10 \sim 120^\circ\text{C}$ であり、特に好ましくは $30 \sim 100^\circ\text{C}$ であり、さらに好ましい重合圧力は、 3 MPa 以上であり、より好ましくは 3.5 MPa 以上であり、さらに好ましくは 4 MPa 以上である。

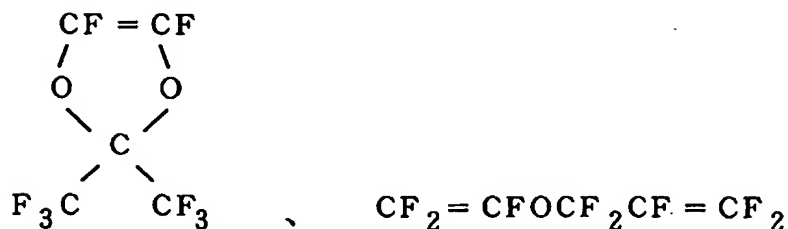
また、圧力の上限値は、特に限定はないが、モノマーの取扱いや、反応設備コストなどを考慮すると15 MPa以下が好ましく、12 MPa以下がより好ましい。

さらに、攪拌することが好ましい。攪拌することによってポリマー粒子中のモノマー濃度 C_p を重合を通して高く維持できるからである。重合中の気相部分のモノマー濃度としては、前記のとおり1.0モル/リットル以上が好ましく、より好ましくは1.5モル/リットル以上、とくに好ましくは2.0モル/リットル以上に維持することが好ましい。

攪拌手段としては、たとえばアンカー翼、タービン翼、傾斜翼なども使用できるが、モノマーの拡散とポリマーの分散安定性が良好な点からフルゾーンやマックスブレンドと呼ばれる大型翼による攪拌が好ましい。攪拌装置としては横型攪拌装置でも縦型攪拌装置でもよい。

本発明のポリマーとしては、二種以上のフルオロオレフィンモノマーの共重合体、またはフルオロオレフィンモノマーと非フルオロオレフィンモノマーの共重合体などが採用できる。

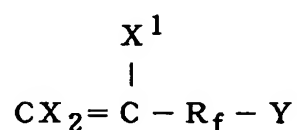
フルオロオレフィンモノマーとしては、テトラフルオロエチレン (TFE)、クロロトリフルオロエチレン (CTFE)、ヘキサフルオロプロピレン (HFP)、パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) (PAVE)、



などのパーフルオロオレフィンモノマー；ビニリデンフルオライド (VdF)、トリフルオロエチレン、フッ化ビニル、トリフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、テトラフルオロプロピレン、ヘキサフルオロ

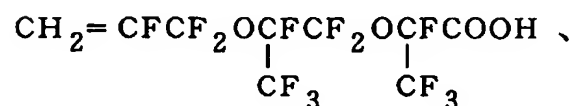
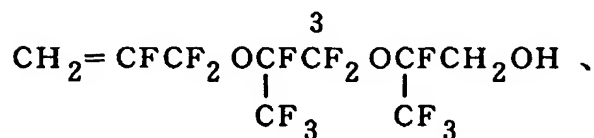
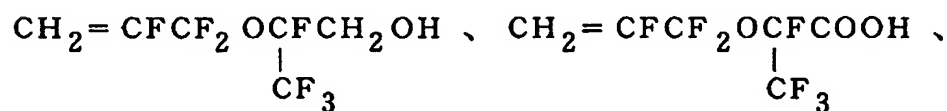
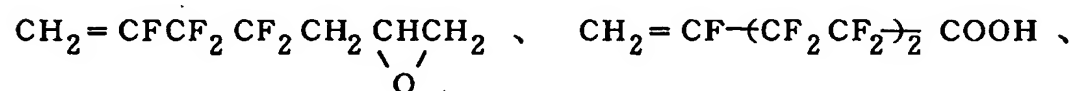
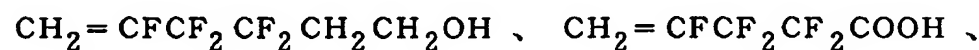
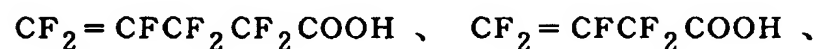
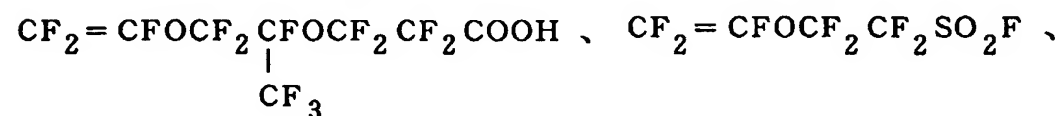
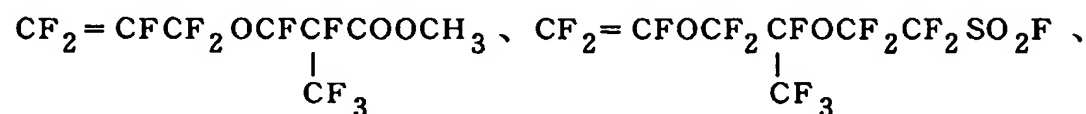
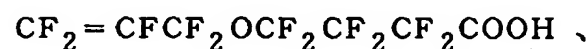
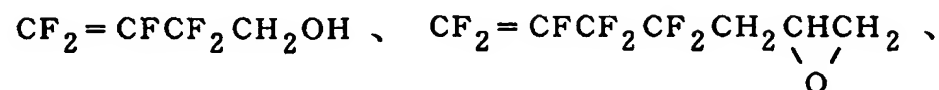
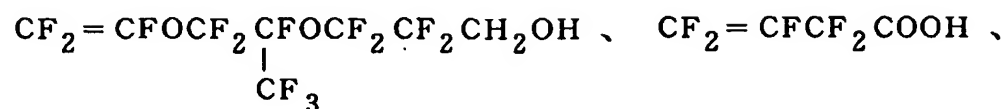
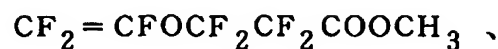
イソブテンなどの非パーフルオロオレフィンモノマーがあげられる。PAVEとしてはパーフルオロ（メチルビニルエーテル）（PMVE）、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）（PEVE）、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（PPVE）などがあげられる。

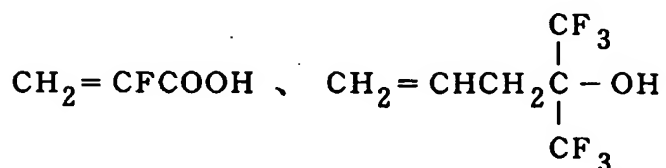
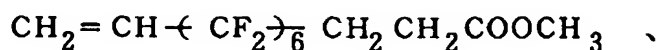
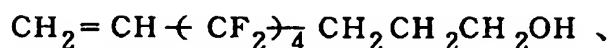
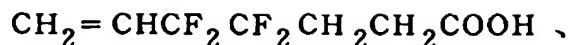
また、官能基含有フルオロオレフィンモノマーも使用できる。官能基含有フルオロオレフィンとしては、たとえば式：



（式中、Yは $-CH_2OH$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_2F$ 、 $-SO_3M$ （Mは水素、 NH_4 基またはアルカリ金属）、カルボン酸塩、カルボキシエステル基、エポキシ基またはニトリル基、Xおよび X^1 は同じかまたは異なりいずれも水素原子またはフッ素原子、 R_f は炭素数0～40の2価の含フッ素アルキレン基または炭素数0～40のエーテル結合を含有する2価の含フッ素アルキレン基を表わす）

があげられ、具体例としては、たとえば





などがあげられる。

そのほか、非パーフルオロオレフィンモノマーとしてヨウ素含有モノマー、たとえば特公平5-63482号公報や特開昭62-12734号公報に記載されているパーフルオロ(6, 6-ジヒドロ-6-ヨード-3-オキサー-1-ヘキセン)、パーフルオロ(5-ヨード-3-オキサー-1-ペンテン)などのパーフルオロビニルエーテルのヨウ素化物も共重合できる。

非フルオロオレフィンモノマーとしては、たとえばエチレン(ET)、プロピレン、ブテン、ペンテンなどの炭素数2~10の α -オレフィンモノマー；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテルなどのアルキル基が炭素数1~20であるアルキルビニルエーテルなどがあげられる。なかでも、ビニリデンフルオリドおよびヘキサフルオロプロピレンからなる共重合体、またはビニリデンフルオリド、ヘキサフルオロプロピレンおよびテトラフルオロエチレンからなる共重合体であることが、含フッ素ポリマーを製造する目的において好ましい。

また、このとき得られる含フッ素ポリマーの組成は、前記ビニリデンフ

ルオライド：ヘキサフルオロプロピレンがモル比で9：1～5：5であることが好ましく、より好ましくは8.5：1.5～6：4であり、かつテトラフルオロエチレンが0～40モル%を含むことが好ましく、0～30モル%がより好ましい。

前記ビニリデンフルオライドのモル比が9以上であると、ポリマーとしての弾性に乏しくなる傾向にあり、5以下であると、低温性がわるくなる傾向にある。

前記テトラフルオロエチレンが、40モル%をこえると、同様にポリマーとしての弾性に乏しく、かつ低温性も悪くなる傾向にある。

本発明の製造法において、重合開始剤として油溶性の過酸化物も使用できるが、これらの代表的な油溶性開始剤であるジイソプロピルパーオキシカーボネート（IPP）やジ-n-プロピルパーオキシカーボネート（NPP）などのパーオキシカーボネート類は爆発などの危険性がある上、高価であり、しかも重合反応中に重合槽の壁面などにスケールの付着を生じやすいという問題があるので、本発明においては、水溶性ラジカル重合開始剤を使用することが好ましい。水溶性ラジカル重合開始剤としては、たとえば過硫酸や過ホウ酸、過塩素酸、過リン酸、過炭酸のアンモニウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩などが好ましくあげられ、とくに過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムが好ましい。

重合開始剤の添加量はとくに限定されないが、重合速度が著しく低下しない程度の量（たとえば、数ppm対水濃度）以上を、重合の初期に一括して、または逐次的に、または連続して添加すればよい。上限は装置面から重合反応熱を除熱できる範囲である。好ましくは50～500ppmである。

本発明の製造法において、さらに乳化剤、分子量調整剤、pH調整剤などを添加してもよい。分子量調整剤は、初期に一括して添加してもよいし、

連続的または分割して添加してもよい。

乳化剤としては、非イオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤などが使用でき、とくにパーフルオロオクタン酸アンモニウムなどのフッ素系のアニオン性界面活性剤が好ましい。添加量（対重合水）は、好ましくは50～5000ppmである。

分子量調整剤としては、たとえばマロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、コハク酸ジメチルなどのエステル類のほか、イソペンタン、イソプロパノール、アセトン、各種メルカプタン、四塩化炭素、シクロヘキサン、モノヨードメタン、1-ヨードメタン、1-ヨード-n-プロパン、ヨウ化イソプロピル、ジヨードメタン、1,2-ジヨードメタン、1,3-ジヨード-n-プロパンなどがあげられる。

そのほか緩衝剤などを適宜添加してもよいが、その量は本発明の効果を損なわない範囲とする。

本発明の含フッ素ポリマー組成物は、前記含フッ素ポリマーと加硫剤と加硫助剤とからなる。

本発明で使用可能な加硫剤としては、採用する加硫系によって適宜選定すればよい。加硫系としてはポリアミン加硫系、ポリオール加硫系、パーオキサイド加硫系のいずれも採用できるが、とくにポリオール加硫系で加硫したときに本発明の効果が顕著に発揮できる。

加硫剤としては、ポリオール加硫系ではたとえばビスフェノールAF、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ジアミノビスフェノールAFなどのポリヒドロキシ化合物が、パーオキサイド加硫系ではたとえば α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジクミルパーオキサイドなどの有機過酸化物が、ポリアミン加硫系ではたとえばヘキサメチレンジアミンカーバメート、N, N'-ジシンナミリデン-1,6-ヘキサメ

チレンジアミンなどのポリアミン化合物があげられる。しかしこれらに限られるものではない。

加硫剤の配合量はポリマー 100 重量部に対して 0.01～10 重量部であり、好ましくは 0.1～5 重量部である。加硫剤が、0.01 重量部より少ないと、加硫度が不足するため、加硫フッ素ゴムの性能が損なわれる傾向にあり、10 重量部をこえると、加硫密度が高くなりすぎるため加硫時間が長くなることに加え、経済的にも好ましくない傾向にある。

加硫助剤としては、各種の 4 級アンモニウム塩、4 級ホスホニウム塩、環状アミン、1 官能性アミン化合物など、通常エラストマーの加硫に使用される有機塩基が使用できる。具体例としては、たとえばテトラブチルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウム硫酸水素塩、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドなどの 4 級アンモニウム塩；ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド、トリブチルアリルホスホニウムクロリド、トリブチルー 2-メトキシプロピルホスホニウムクロリド、ベンジルフェニル（ジメチルアミノ）ホスホニウムクロリドなどの 4 級ホスホニウム塩；ベンジルメチルアミン、ベンジルエタノールアミンなどの 1 官能性アミン；1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-ウンデケー 7-エンなどの環状アミンなどがあげられる。

加硫助剤の配合量はポリマー 100 重量部に対して 0.01～10 重量部であり、好ましくは 0.1～5.0 重量部である。加硫助剤が、0.01 重量部より少ないと、加硫時間が実用に耐えないほど長くなる傾向にあり、10 重量部をこえると、加硫時間が速くなり過ぎることに加え、成形品の圧縮永久歪も低下する傾向にある。

さらに通常の添加剤である充填材、加工助剤、カーボンブラック、無機

充填剤や、酸化マグネシウムのような金属酸化物、水酸化カルシウムのような金属水酸化物などを本発明の目的を損なわない限り使用してもよい。

本発明の組成物の調製法および加硫法はとくに制限はなく、例えば、圧縮成形、押出し成形、トランスファー成形、射出成形など、従来公知の方法が採用できる。

前記成形法において、成形の際、途中で減圧することによって脱泡することが好ましい。減圧で脱泡とは、含フッ素ポリマー組成物を成形する時に、0.10MPa（絶対圧力）以下の状態で脱泡を行うことであり、好ましくは0.05MPa以下、より好ましいのは0.01MPa以下で脱泡する。本発明の含フッ素ポリマー組成物は、非常に粘度が低いため、減圧を伴わない通常の成形法などでは組成物中の泡を成形中に除去することができず、結果として成形品が泡を含み発泡することが多い。また、成形操作全体を減圧下で行うことも可能である。

本発明の含フッ素ポリマー組成物は非常に粘度が小さいことが特徴であり、従来、液状シリコンゴムにて採用されているMold-In-Place Gasket法、Cure-In-Place Gasket法、およびFoamed-In-Place Gasket法などの方法で加硫フッ素ゴムを作製することも可能である。

前記成形法においては、低温で硬化反応を実現できる官能基であるアルコキシシリル基を公知の方法にてポリマーに導入するなどの工夫を行うことも可能である。

また、本発明の組成物は、下記（1）～（3）を満たすことが好ましい。

（1）使用する含フッ素ポリマーが、121℃におけるムーニー粘度が15以下であり、12以下がより好ましい。従来の含フッ素ポリマーは、非常に粘度が高いため専用の加工機を導入したり、生産性を犠牲にするなどの調整が必要であったが、ムーニー粘度が15以下であれば、汎用の加工

機が使用でき、かつ高い生産性を有する。

(2) さらに、使用する含フッ素ポリマーが、実質的にヨウ素を含まないこと。

実質的にヨウ素を含まないとは、ポリマー中のヨウ素含有量が10 ppm以下のことである。従来、ヨウ素を含む場合に重量平均分子量/数平均分子量が2.0以下のポリマーを容易に製造できることが知られているが、本発明によれば、ヨウ素を実質的に含まない場合においても、重量平均分子量/数平均分子量が3.0以下のポリマーを製造することができる。

(3) 下記標準配合1または2、および標準加硫条件1または2で加硫したときの圧縮永久歪みが30%以下であること、さらには、12%以上、25%以下であることが好ましい。圧縮永久歪みが30%をこえるとシール性が低下し、連続使用可能温度が下がり、使用可能時間が短くなる傾向にある。

記

(標準配合1)

含フッ素ポリマー	100重量部
ビスフェノールAF	2.17重量部
ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド	0.43重量部
高活性酸化マグネシウム	3重量部
カーボンブラックMT-C	20重量部
水酸化カルシウム	6重量部

(標準配合2)

含フッ素ポリマー	100重量部
ビスフェノールAF	2.17重量部
ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド	0.77重量部
高活性酸化マグネシウム	3重量部

カーボンブラックMT-C

20重量部

水酸化カルシウム

6重量部

(標準加硫条件1)

混練方法 : ロール練り

プレス加硫 : 170℃で10分間

[但し、プレス圧力2～3MPaに達した時点で約1分間減圧(約0.01MPa)]

オープン加硫 : 230℃で24時間

(標準加硫条件2)

混練方法 : ロール練り

プレス加硫 : 180℃で15分間

[但し、プレス圧力2～3MPaに達した時点で約1分間減圧(約0.01MPa)]

オープン加硫 : 230℃で24時間

このような組成物とすることで、非常に低粘度であるにもかかわらず、加硫効率が高く、成形加工性に優れ、しかも圧縮永久歪みが低い加硫フッ素ゴムを与えることができる。

また、本発明の含フッ素ポリマーは、GPCで測定した重量平均分子量／数平均分子量が3.0以下であることが好ましい。より好ましくは、2.8以下、1.2以上である。重量平均分子量／数平均分子量が3.0をこえると、とくに低分子量成分が原因で満足に加硫し難くなる傾向にある。なお、GPCで測定した重量平均分子量(Mw)は、20,000～600,000であることが好ましい。Mwが20,000より小さいと、加硫性が低下する傾向にあり、600,000をこえると、高粘度となるため通常の加工方法では成形しにくくなる傾向にある。

また、本発明の新規含フッ素ポリマーは、下記(4)～(7)を満たす

ものである。

(4) 含フッ素ポリマーの組成は、前記ビニリデンフルオライド：ヘキサフルオロプロピレンがモル比で9：1～5：5であり、好ましくは8.5：1.5～6：4であり、かつテトラフルオロエチレンが0～40モル%を含むことが好ましく、0～30モル%がより好ましい。

前記ビニリデンフルオライドのモル比が9以上であると、ポリマーとしての弾性に乏しくなる傾向にあり、5以下であると、低温性がわるくなる傾向にある。

前記テトラフルオロエチレンが、40モル%をこえると、同様にポリマーとしての弾性に乏しく、かつ低温性も悪くなる傾向にある。

(5) 使用する含フッ素ポリマーの重量平均分子量が14万以下であり、12万以下がより好ましい。重量平均分子量が14万をこえると従来公知の含フッ素ポリマーと比べて圧縮永久歪など、物性面での差が小さくなる傾向にある。

また、重量平均分子量／数平均分子量が、3.0以下であり、好ましくは、2.8以下、1.2以上である。重量平均分子量／数平均分子量が3.0をこえると、低分子量成分が原因で十分な加硫ができない傾向にある。

本発明の重量平均分子量(Mw)が小さく、かつ重量平均分子量／数平均分子量が小さい含フッ素ポリマーは、加工性が良好かつ加硫物性の悪化を最小限に留めることができる。

(6) さらに、使用する含フッ素ポリマーが、実質的にヨウ素を含まないこと。

実質的にヨウ素を含まないとは、ポリマー中のヨウ素含有量が10ppm以下のことである。従来、ヨウ素を含む場合に重量平均分子量／数平均分子量が2.0以下のポリマーを容易に製造できることが知られているが、本発明によれば、ヨウ素を実質的に含まない場合においても、重量平均分

子量／数平均分子量が3.0以下のポリマーを製造することができる。

(7) 上記(3)と同様の標準配合および標準加硫条件で加硫したときの圧縮永久歪みが30%以下であり、12%以上、28%以下であることが好ましい。圧縮永久歪みが30%をこえるとシール性が低下し、連続使用可能温度が下がり、使用可能時間が短くなる傾向にある。

このような含フッ素ポリマーは、分子量分布がシャープであり、加硫しにくい低分子量成分が少ないため、圧縮永久歪が優れており、さらに高分子量成分が少ないことにより、加硫時のトルク上昇がシャープになり、スコッチ時間が長くなる傾向にある。

また、従来公知の含フッ素ポリマーと比べて大幅に分子量を下げたことにより、良好な流動性を必要とする成形加工が可能で、かつ物性面では従来品に近い、新規な加硫フッ素ゴムを与えることができる。

本発明の含フッ素ポリマー組成物は、前記含フッ素ポリマーと加硫剤と加硫助剤とからなる。

また、加硫剤および加硫助剤としては、上記加硫剤および加硫助剤と同様のものが用いられる。さらに、その配合量としても、前記配合量と同様でかまわない。

また、前記製造方法により得られ、121℃におけるムーニー粘度が15以下、または重量平均分子量14万以下であり、実質的にヨウ素を含まない含フッ素ポリマーは、それ自身が良好な加硫性、加硫物性を示すため、ブレンドによる物性低下が極めて少ない点で、加工助剤として好ましく使用できる。

また、本発明の他の組成物としては、前記加工助剤と、121℃におけるムーニー粘度が15以上である含フッ素ポリマーとからなることが、効果的にポリマーの粘度を低下させることができる点で好ましい。前記加工助剤は、組成物中に5重量%以上含有していることが好ましい。5重量%

より少ないと、加工助剤としての効果を発揮しにくくなる傾向にある。

評価法

<ポリマー組成測定>

^{19}F -NMR : B r u k e r 社製 A C 3 0 0 P 型

日本電子 (株) 製 F X 1 0 0 型

<P e n g - R o b i n s o n 式計算>

A s p e n P l u s V e r . 1 1 . 1 (A s p e n T e c h 社製)
を使用した。各モノマーの臨界温度、臨界圧力、パラメーターは全てソフトに内蔵の値を使用した。

T_c : V d F 2 9 . 6 5 ^\circ\text{C}、

T F E 3 3 . 3 ^\circ\text{C}、

H F P 8 5 . 0 ^\circ\text{C}

P_c : V d F 4 . 4 6 \text{ MPa} / \text{SQCM}、

T F E 3 . 9 4 \text{ MPa} / \text{SQCM}、

H F P 3 . 2 1 \text{ MPa} / \text{SQCM}

ω : V d F 0 . 1 3 6、

T F E 0 . 2 2 6、

H F P 0 . 3 8 2

<重量平均分子量 (Mw) および数平均分子量 (Mn) >

装置 : H L C - 8 0 0 0 (東ソー (株) 製)

カラム : T S K g e l G M H_{XL} - H 2 本

T S K g e l G 3 0 0 0 H_{XL} 1 本

T S K g e l G 2 0 0 0 H_{XL} 1 本

検出器 : 示差屈折率計

展開溶媒 : テトラヒドロフラン

温度 : 3 5 ^\circ\text{C}

試料濃度：0.2重量%

標準試料：単分散ポリスチレン各種（ $(M_w/M_n) = 1.14$ （Max））、TSK standard POLYSTYRENE（東ソー（株）製）

<ムーニー粘度>

ASTM-D1646およびJIS K6300に準拠して測定する。

測定機器：（株）上島製作所製の自動ムーニー粘度計

ローター回転数：2rpm

測定温度：121℃

<圧縮永久歪み>

下記標準配合物1を下記標準加硫条件1で、また、下記標準配合物2を下記標準加硫条件2で、1次プレス加硫および2次オープン加硫して0リング（P-24）を作製し、JIS-K6301に準じて、1次プレス加硫後の圧縮永久歪みおよび2次オープン加硫後の圧縮永久歪み（CS）を測定する（25%加圧圧縮下に200℃で72時間保持したのち25℃の恒温室内に30分間放置した試料を測定）

（標準配合1）

含フッ素ポリマー	100重量部
ビスフェノールAF	2.17重量部
ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド	0.43重量部
高活性酸化マグネシウム	3重量部
カーボンブラックMT-C	20重量部
水酸化カルシウム	6重量部

（標準加硫条件1）

混練方法：ロール練り

プレス加硫：170℃で10分間

[但し、プレス圧力2～3MPaに達した時点で約1分間減圧(約0.01MPa)]

オープン加硫：230℃で24時間

(標準配合2)

含フッ素ポリマー	100重量部
ビスフェノールAF	2.17重量部
ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド	0.77重量部
高活性酸化マグネシウム	3重量部
カーボンブラックMT-C	20重量部
水酸化カルシウム	6重量部

(標準加硫条件2)

混練方法：ロール練り

プレス加硫：180℃で15分間

[但し、プレス圧力2～3MPaに達した時点で約1分間減圧(約0.01MPa)]

オープン加硫：230℃で24時間

<100%モジュラス(M100)>

前記標準配合物1、2をそれぞれ前記標準加硫条件1、2で1次プレス加硫および2次オープン加硫して厚さ2mmのシートとし、JIS-K6251に準じて測定する。

<引張破断強度(Tb)および引張破断伸び(Eb)>

前記標準配合物1、2をそれぞれ前記標準加硫条件1、2で1次プレス加硫および2次オープン加硫して厚さ2mmのシートとし、JIS-K6251に準じて測定する。

<硬度(Hs)>

前記標準配合物1、2をそれぞれ前記標準加硫条件1、2で1次プレス

加硫および2次オープン加硫して厚さ2mmのシートとし、JIS-K6253に準じて測定する。

<加硫特性>

前記1次プレス加硫時にJSR型キュラストメータII型、およびV型を用いて170℃における加硫曲線を求め、最低粘度(ML)、加硫度(MH)、誘導時間(T_{10})および最適加硫時間(T_{90})を求める。

参考例1

(シードポリマー粒子の製造)

攪拌装置として電磁誘導式攪拌装置を有する内容積1.8リットルの重合槽に、純水720g、10重量%のパーフルオロオクタン酸アンモニウム水溶液290g、およびマロン酸ジエチル0.6gを仕込み、系内をチッ素ガスで充分置換したのち減圧した。この操作を3回繰返し、減圧状態でVdF20gとHFp51gを仕込み、攪拌下に80℃まで昇温した。ついで、純水0.6gに溶解した過硫酸アンモニウム塩(APS)0.02gをチッ素ガスにて圧入して重合を開始した。重合圧力を2MPaとし、重合時の圧力低下を補うためにVdF/HFp混合モノマー(78/22(モル%))を連続的に供給し、攪拌下に重合を行なった。30分後に攪拌を止め、モノマーを放出して重合を停止した。

参考例2

(シードポリマー粒子の製造)

攪拌装置として電磁誘導式攪拌装置を有する内容積1.8リットルの重合槽に、純水809g、10重量%のパーフルオロオクタン酸アンモニウム水溶液200g、系内を窒素ガスで充分置換したのち減圧にした。この操作を3回繰返し、減圧状態でイソペンタン0.5mL仕込み、80℃での槽内組成がVdF/TFE/HFp=29.0/13.0/58.0モル%、槽内圧を1.4MPaになるよう各モノマーを仕込んだ。昇温終

了後、純水 20 g に溶解した過硫酸アンモニウム塩 (APS) 0.67 g を窒素ガスにて圧入して重合を開始した。重合圧力を 1.4 MPa とし、重合時の圧力低下を補うため、VdF/TFE/HFP 混合モノマー (50/20/30 (モル%)) を連続的に供給し、攪拌下に重合を行った。重合終了までに、320 g のモノマーを槽内に供給した。

得られた乳濁液の重量は 1285 g、ポリマー濃度が 24.8 重量%であり、ポリマー粒子の数は、 1.0×10^{15} 個/水 1 g の乳化液を得た。360 分後に攪拌を止め、モノマーを放出して重合を停止した。

実施例 1

(含フッ素ポリマーの製造)

参考例 1 と同じ攪拌装置を有する内容積 1.8 リットルの重合槽に、純水 1258 g、参考例 1 で製造したシードポリマー粒子の水性分散液 (濃度 16.3 重量%) 26.65 g、およびマロン酸ジエチル 4.91 g を仕込み、系内をチッ素ガスで充分置換したのち減圧した。この操作を 3 回繰返し、減圧状態で VdF 76 g と HFP 323 g を仕込み、攪拌下に 80℃ まで昇温した。ついで、純水 20 g に溶解した APS 0.195 g をチッ素ガスにて圧入して重合を開始し、以下 (a) ~ (c) の条件で重合を継続し、3 時間後に攪拌を止め、モノマーを放出して重合を停止した。

重合開始前の気相部モノマー VdF/HFP 組成比 (モル) は 36/64、終了時は 38/62 であった。

(a) 重合槽内組成 VdF/HFP = 36/64 (モル%) に対する Peng-Robinson 式による臨界温度・臨界圧力計算を Aspen Plus Ver. 11.1 を用いて行ったところ、 $T_c = 87.7^\circ\text{C}$ 、 $P_c = 3.05 \text{ MPa}$ であった。さらに換算温度 (T_R) 0.95、換算圧力 (P_R) 0.80 による変換を行なうと、 $T = 69.7^\circ\text{C}$ 、 $P = 2.44 \text{ MPa}$ となり、本実施例の重合条件は、換算温度以上かつ換算圧力以

上である。

(b) 気相部分のモノマーの合計濃度を6モル／リットルに維持するためにVdF／HFP（95／5モル％）モノマー混合物を連続的に供給し、気相部分の圧力を6MPa（絶対圧力）に維持した。

(c) 攪拌速度を570rpmで維持した。

得られた含フッ素ポリマーは408gであり、GPCで測定した重量平均分子量Mwは17.6万、数平均分子量Mnは8.7万、Mw／Mnは2.0であった。また¹⁹F-NMRで測定した重合体の組成はVdF／HFP＝77.4／22.6（モル％）であった。

実施例2

参考例1と同じ攪拌装置を有する内容積1.8リットルの重合槽に、純水968g、参考例1で製造したシードポリマー粒子の水性分散液（濃度16.3重量％）17.4g、およびマロン酸ジエチル14.0gを仕込み、系内をチッ素ガスで充分置換したのち減圧した。この操作を3回繰返し、減圧状態でVdF117gとHFP508gを仕込み、攪拌下に80℃まで昇温した。ついで、純水17gに溶解したAPS0.3gをチッ素ガスにて圧入して重合を開始し、以下(a)および(b)の条件で重合を継続し、3時間後に攪拌を止め、モノマーを放出して重合を停止した。

重合開始前の気相部モノマーVdF／HFP組成比（モル）は36／64、終了時は37／63であった。

(a) 気相部分のモノマーの合計濃度を6モル／リットルに維持するためにVdF／HFP（95／5モル％）モノマー混合物を連続的に供給し、気相部分の圧力を6MPa（絶対圧力）に維持した。

(b) 攪拌速度を570rpmで維持した。

得られた含フッ素ポリマーは411gであり、GPCで測定した重量平均分子量Mwは10.7万、数平均分子量Mnは4.3万、Mw／Mnは

2. 5であった。また ^{19}F -NMRで測定した重合体の組成はVdF/HFP=76.9/23.1 (モル%)であった。

実施例 3

マロン酸ジエチルを8 g、APSを0.25 gとしたこと以外は実施例2と同様にして含フッ素ポリマーを製造した。

重合開始前の気相部モノマーVdF/HFP組成比 (モル) は36/64、終了時は36/64であった。

得られた含フッ素ポリマーは429 gであり、GPCで測定した重量平均分子量Mwは14.6万、数平均分子量Mnは6.8万、Mw/Mnは2.1であった。また ^{19}F -NMRで測定した重合体の組成はVdF/HFP=76.8/23.2 (モル%)であった。

実施例 4

マロン酸ジエチルを20 g、APSを0.35 gとしたこと以外は実施例2と同様にして含フッ素ポリマーを製造した。

重合開始前の気相部モノマーVdF/HFP組成比 (モル) は36/64、終了時は36/64であった。

得られた含フッ素ポリマーは408 gであり、GPCで測定した重量平均分子量Mwは7.2万、数平均分子量Mnは3.3万、Mw/Mnは2.2であった。また ^{19}F -NMRで測定した重合体の組成はVdF/HFP=76.1/23.9 (モル%)であった。

比較例 1

初期モノマー仕込をVdF 125 g、HFP 450 gとし、マロン酸ジエチルを4.0 g、APSを0.15 gとし、連続的に供給するモノマーの組成比をVdF/HFP (78/22モル%)としたこと以外は実施例1と同様にして含フッ素ポリマーを製造した。重合開始前の気相部モノマーVdF/HFP組成比 (モル) は42/58、終了時は32/68であ

った。

得られた含フッ素ポリマーは320gであり、前記の方法で測定した重量平均分子量Mwは22万、数平均分子量Mnは9.6万、Mw/Mnは2.3であった。また¹⁹F-NMRで測定した重合体の組成はVdF/HFP=77.7/22.3（モル%）であった。

実施例5～7および比較例2～3

実施例1～3、比較例1で得られた含フッ素ポリマー、およびG790（ダイキン工業（株）製、含フッ素ポリマー）を用い、下記の配合、加硫条件にしたがって、加硫フッ素ゴムを得た。

（標準配合1）

含フッ素ポリマー	100重量部
ビスフェノールAF	2.17重量部
ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド	0.43重量部
高活性酸化マグネシウム	3重量部
カーボンブラックMT-C	20重量部
水酸化カルシウム	6重量部

（標準加硫条件1）

混練方法 : ロール練り

プレス加硫 : 170℃で10分間

[但し、プレス圧力2～3MPaに達した時点で約1分間減圧(約0.01MPa)]

オープン加硫 : 230℃で24時間

実施例8

実施例4で得られた含フッ素ポリマーを用い、実施例5～7で記載した標準配合と比較してベンジルトリフェニルホスホニウムクロライドを0.50重量部にのみ変更し、その他は実施例5～7と同一の配合、加硫条件

にしたがって、加硫フッ素ゴムを得た。

得られた加硫フッ素ゴムを、前記評価法にしたがい評価した結果を表 1 に示す。

表 1

	単位	実施例				比較例	
		5	6	7	8	2	3
ポリマームーニー粘度 (121℃)		—	2.2	13.5	—	49	—
組成物ムーニー粘度 (100℃)		48.9	5.4	22.5	1.4	67	48
MW/MN		—	2.5	2.1	2.2	2.1	—
100%モジュラス	MPa	5.0	3.6	4.2	3.2	4.2	5
引張破断強度	MPa	13.7	11.1	13.6	9.4	13.4	14.2
引張破断伸び	%	242	250	252	257	260	227
硬度 (ショアー A) ピーク値		76	76	74	75	73	73
圧縮永久歪 (200℃×72hr)	%	10.6	19.3	14.3	26.1	10.6	17.4
キュラスト II 型 (170℃)							
最低粘度 (ML)	Kgf	0.11	0.01	0.04	—	0.08	0.11
加硫度 (MH)	Kgf	3.18	0.80	2.08	—	3.09	3.43
誘導時間 (T10)	分	4.20	8.20	4.70	—	3.50	3.00
最適加硫時間 (T90)	分	5.70	16.40	5.90	—	4.70	3.80
キュラスト V 型 (170℃)							
最低粘度 (ML)	Kgf	1.2	0.1	0.4	0.0	1.11	—
加硫度 (MH)	Kgf	18.1	11.3	15.5	9.0	17.49	—
誘導時間 (T10)	分	4.90	5.50	5.00	5.30	4.25	—
最適加硫時間 (T90)	分	6.30	6.50	6.00	6.60	5.56	—
ムーネースコーチ (T5) (145℃)	分	20.5	29.1	21.8	32.7	13.8	13.4

実施例 9 ~ 10

実施例 2 で得られた含フッ素ポリマーを加工助剤として、含フッ素ポリマー（ダイキン工業（株）製、G 7 1 6（1 0 0 %）、ムーニ粘度 6 5）にブレンドした。混合割合は、重量比でそれぞれ加工助剤：含フッ素ポリマー＝1：4、1：1とした。また、加工助剤以外の配合割合、および加硫条件は、前記実施例 5～7 と同様である。

得られた加硫フッ素ゴムを、前記評価法にしたがい評価した結果を表 2 に示す。

比較例 4

含フッ素ポリマー（ダイキン工業（株）製、G 7 1 6（1 0 0 %）、ムーニ粘度 6 5）を用いた以外は、実施例 5～7 と同様の条件で加硫フッ素ゴムを得た。加工助剤は、用いなかった。

表 2

	単位	比較例 4	実施例 9	実施例 10
配合				
実施例 2 のポリマー	重量部	—	20	50
G 7 1 6	重量部	100	80	50
組成物ムーニー粘度 (100℃)		104.0	79.3	50.0
1 0 0 %モジュラス	MPa	4.7	4.3	4.1
引張破断強度	MPa	13.9	13.2	12.1
引張破断伸び	%	251.7	248.3	245.0
硬度 (ショアー A) ピーク値		72.9	71.9	73.2
圧縮永久歪 (200℃×72hr)	%	15.7	16.2	17.0
キュラスト II 型 (170℃)				
最低粘度 (ML)	Kgf	0.21	0.12	0.05
加硫度 (MH)	Kgf	4.30	3.60	2.20
誘導時間 (T10)	分	2.65	3.10	3.85
最適加硫時間 (T90)	分	3.65	4.10	5.10
ムーニースコーチ (T5) (145℃)	分	9.5	11.7	16.7

本発明の加工助剤と含フッ素ポリマーを 1 : 1 (重量比) で配合することにより、コンパウンドムーニー粘度が 1 0 4 から 5 0 に低下したにもかかわらず、圧縮永久歪は 1 5 . 7 % から 1 7 . 0 % へわずかに低下するのみであった。

実施例 1 1

(含フッ素ポリマーの製造)

参考例 1 と同じ攪拌装置を有する内容積 1 . 8 リットルの重合槽に、純水 9 7 0 g、参考例 1 で製造したシードポリマー粒子の水性分散液 (濃度 2 8 . 5 重量%) 2 7 g、およびマロン酸ジエチル 4 g を仕込み、系内を

チッ素ガスで充分置換したのち減圧した。この操作を3回繰返し、減圧状態でVdF 17 gとTFE 21 gとHFP 536 gを仕込み、攪拌下に80℃まで昇温した。ついで、純水15 gに溶解したAPS 0.2 gをチッ素ガスにて圧入して重合を開始し、以下(a)～(c)の条件で重合を継続し、3時間後に攪拌に初期の半量のAPSを追加した。4時間後に攪拌を止め、モノマーを放出して重合を停止した。

重合開始前の気相部モノマーVdF/TFE/HFP=6.0/4.6/89.4、終了時は、6.6/4.3/89.1であった。

(a) 重合槽内組成VdF/TFE/HFP=6.0/4.6/89.4 (モル%) に対するPeng-Robinson式による臨界温度・臨界圧力計算をAspen Plus Ver. 11.1を用いて行ったところ、 $T_c=88^{\circ}\text{C}$ 、 $P_c=3.0\text{ MPa}$ であった。さらに換算温度 $T_R=0.95$ 、換算圧力 $P_R=0.80$ による変換を行なうと、 $T=70^{\circ}\text{C}$ 、 $P=2.4\text{ MPa}$ となり、本実施例の重合条件は、換算温度以上かつ換算圧力以上である。

(b) 気相部分のモノマーの合計濃度を5モル/リットルに維持するためにVdF/TFE/HFP (67.5/24/8.5モル%)モノマー混合物を連続的に供給し、気相部分の圧力を3.5 MPa (絶対圧力)に維持した。

(c) 攪拌速度を570 rpmで維持した。

得られた含フッ素ポリマーは367 gであり、GPCで測定した重量平均分子量Mwは12万、数平均分子量Mnは6.6万、Mw/Mnは1.9であった。また ^{19}F -NMRで測定した重合体の組成はVdF/TFE/HFP=50.9/20.7/28.4 (モル%)であった。

実施例 12

実施例1と同じ攪拌装置を有する内容積1.8リットルの重合槽に、純

水 970 g、参考例 2 で製造したシードポリマーの水性分散液（濃度 28.5 重量%）27 g、および、マロン酸ジエチル 8 g 仕込み、系内を窒素ガスで十分に置換したのち減圧した。この操作を 3 回繰返し、減圧状態で VdF を 17 g と TFE 21 g と HFP 536 g を仕込み、攪拌下に 80℃ まで昇温した。ついで、純水 15 g に溶解した APS 0.25 g を窒素ガスにて圧入して重合を開始し、以下（a）～（c）の条件で重合を継続し、重合開始後 3 時間後および 6 時間後に、初期の半量の APS を追加した。7. 3 時間後に攪拌を止めモノマーを放出して重合を停止した。

重合開始前の気相部モノマー VdF/TFE/HFP = 6.4/5.2/88.4、終了時は 5.1/4.1/90.8 であった。

（a）重合槽内組成 VdF/TFE/HFP = 6.4/5.2/88.4（モル%）に対する Peng-Robinson 式による臨界温度・臨界圧力計算を Aspen Plus Ver. 11.1 を用いて行ったところ、 $T_c = 88^\circ\text{C}$ 、 $P_c = 3.0\text{ MPa}$ であった。さらに換算温度 $T_R = 0.95$ 、換算圧力 $P_R = 0.80$ による変換を行なうと、 $T = 70^\circ\text{C}$ 、 $P = 2.4\text{ MPa}$ となり、本実施例の重合条件は、換算温度以上かつ換算圧力以上である。

（b）気相部分のモノマーの合計濃度を 5 モル/リットルに維持するために VdF/TFE/HFP（67.5/24/8.5 モル%）モノマー混合物を連続的に供給し、気相部分の圧力を 3.5 MPa（絶対圧力）に維持した。

（c）攪拌速度を 570 rpm で維持した。

得られた含フッ素ポリマーは 397 g であり、GPC で測定した重量平均分子量 M_w は 7.3 万、数平均分子量 M_n は 4.2 万、 M_w/M_n は 1.7 であった。また、 ^{19}F -NMR で測定した重合体の組成は VdF/TFE/HFP = 50.6/20.1/29.4（モル%）であった。

実施例 13

マロン酸ジエチルを 11 g、APS を 0.45 g にしたこと以外は実施例 11 と同様にして含フッ素ポリマーを製造した。

重合開始前の気相部モノマー VdF/TFE/HFP = 5.6/4.9/89.6、終了時は 6.2/4.4/89.4 であった。

(a) 重合槽内組成 VdF/TFE/HFP = 5.6/4.9/89.6 (モル%) に対する Peng-Robinson 式による臨界温度・臨界圧力計算を Aspen Plus Ver. 11.1 を用いて行ったところ、 $T_c = 88^\circ\text{C}$ 、 $P_c = 3.0\text{ MPa}$ であった。さらに換算温度 $T_R = 0.95$ 、換算圧力 $P_R = 0.80$ による変換を行なうと、 $T = 70^\circ\text{C}$ 、 $P = 2.4\text{ MPa}$ となり、本実施例の重合条件は、換算温度以上かつ換算圧力以上である。

(b) 気相部分のモノマーの合計濃度を 5 モル/リットルに維持するために VdF/TFE/HFP (67.5/24/8.5 モル%) モノマー混合物を連続的に供給し、気相部分の圧力を 3.5 MPa (絶対圧力) に維持した。

(c) 攪拌速度を 570 rpm で維持した。

得られた含フッ素ポリマーは 361 g であり、GPC で測定した重量平均分子量 M_w は 6.7 万、数平均分子量 M_n は 4.0 万、 M_w/M_n は 1.7 であった。また、 ^{19}F -NMR で測定した重合体の組成は VdF/TFE/HFP = 50.6/21.8/27.6 (モル%) であった。

比較例 5

槽内組成が VdF/TFE/HFP = 9.7/5.1/85.2 モル%、槽内圧を 6.3 MPa、またマロン酸ジエチルを 3.0 g、APS を 0.3 g とし、連続的に供給するモノマーの組成比を VdF/TFE/HFP = 50.0/20.0/30.0 (モル%) としたこと以外は実施例 11

と同様にして含フッ素エラストマーを製造した。重合終了時の組成は、VdF/TFE/HFP=3.6/3.4/93.0（モル%）であった。

得られた含フッ素エラストマーは260gであり、前記の方法で測定した重量平均分子量Mwは12.0万、数平均分子量Mnは5.5万、Mw/Mnは2.3であった。また、 ^{19}F -NMRで測定した重合体の組成はVdF/TFE/HFP=49.1/18.9/32.0（モル%）であった。

実施例14および比較例6

実施例11、比較例5で得られた含フッ素ポリマーを用い、下記の標準配合2、加硫条件にしたがって、加硫フッ素ゴムを得た。

（標準配合2）

含フッ素ポリマー	100重量部
ビスフェノールAF	2.17重量部
ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド	0.77重量部
高活性酸化マグネシウム	3重量部
カーボンブラックMT-C	20重量部
水酸化カルシウム	6重量部

（標準加硫条件2）

混練方法 : ロール練り

プレス加硫 : 180℃で15分間

[但し、プレス圧力2～3MPaに達した時点で約1分間減圧(約0.01MPa)]

オーブン加硫 : 230℃で24時間

表 3

	単位	比較例 1 4	比較例 6
ポリマームーニー粘度 (121℃)		56	51
MW/MN		1.9	2.3
100%モジュラス	MPa	3.7	3.6
引張破断強度	MPa	13.4	11.0
引張破断伸び	%	386.7	433.3
硬度 (ショアー A) ピーク値		78.9	81.3
圧縮永久歪 (200℃×72hr)	%	19.4	41.9
キュラストⅡ型 (170℃)			
最低粘度 (ML)	Kgf	0.14	0.23
加硫度 (MH)	Kgf	1.59	1.17
誘導時間 (T10)	分	5.25	6.80
最適加硫時間 (T90)	分	12.90	15.30
ムーネースコーチ (T5) (145℃)	分	12.97	15.32

産業上の利用可能性

本発明の製造方法によれば、分岐鎖が少なくかつ高温での重量変化の少ない（熱分解や揮発が少ない）含フッ素ポリマーであって、実質的に組成分布がない含フッ素ポリマーを得ることができる。

また、前記製造方法を用いて、従来知られていないほど低粘度であるにもかかわらず加硫効率が高く、成形加工性に優れ、しかも圧縮永久歪みが低い加硫フッ素ゴムを与える含フッ素ポリマーおよびその組成物を得ることができる。

請求の範囲

1. 反応槽内の気相部分における各モノマーの臨界温度、臨界圧力、およびそれぞれの組成比から Peng-Robinson 式を用いて算出した臨界定数の換算温度が 0.95 以上、換算圧力が 0.80 以上の条件下で行われるバッチ式共重合法であって、

目的ポリマーのモノマー成分数を n (n は 2 以上の整数)、各モノマーの成分名を A_1 、 A_2 、 \dots A_n 、目的ポリマー組成の各モノマー成分 A_1 、 A_2 、 \dots A_n の重量百分率をそれぞれ a_1 、 a_2 、 \dots a_n (%) (ただし、 a は $\sum_n a_n = 100$ をみたす)、初期モノマー組成の各モノマー成分の重量百分率をそれぞれ a'_1 、 a'_2 、 \dots a'_n (%) (ただし、 a' は $\sum_n a'_n = 100$ をみたし、 a'_1 、 a'_2 、 \dots a'_n は設定した重合条件によって一義的に定められる)、重合時気相モノマーの比重/目的ポリマーの比重を B としたときに、成分 A_1 、 A_2 、 \dots A_n の順に式：

$$(a_1 - a'_1 \times B) : (a_2 - a'_2 \times B) \cdots (a_n - a'_n \times B)$$

によって各モノマーの追加モノマー組成重量比を算出し、該追加モノマー組成重量比の追加モノマーを含有する追加モノマーを添加する含フッ素ポリマーの製造方法。

2. 重合時の圧力が 4 MPa 以上である請求の範囲第 1 項記載の含フッ素ポリマーの製造方法。
3. 前記含フッ素ポリマーがビニリデンフルオライドおよびヘキサフルオロプロピレンからなる共重合体であって、ビニリデンフルオライド：ヘキサフルオロプロピレンがモル比で 9 : 1 ~ 5 : 5 である請求の範囲第 1 または 2 項記載の含フッ素ポリマーの製造方法。
4. 重合時の圧力が 3 MPa 以上である請求の範囲第 1 項記載の含フッ素ポリマーの製造方法。

5. 前記含フッ素ポリマーがビニリデンフルオライド、ヘキサフルオロプロピレン、およびテトラフルオロエチレンからなる共重合体であって、ビニリデンフルオライド：ヘキサフルオロプロピレンがモル比で9：1～5：5であり、かつテトラフルオロエチレンが40モル%以下である請求の範囲第4項記載の含フッ素ポリマーの製造方法。
6. 請求の範囲第1項記載の製造方法により得られた含フッ素ポリマー、加硫剤、および加硫促進剤からなる含フッ素ポリマー組成物。
7. 前記含フッ素ポリマーが、121℃におけるムーニー粘度が15以下、および実質的にヨウ素を含まない含フッ素ポリマーであり、加硫したときの圧縮永久歪みが25%以下である請求の範囲第6項記載の含フッ素ポリマー組成物。
8. GPCで測定した重量平均分子量／数平均分子量が3.0以下である請求の範囲第6項記載の含フッ素ポリマー組成物。
9. ビニリデンフルオライドおよびヘキサフルオロプロピレンからなる共重合体であって、ビニリデンフルオライド：ヘキサフルオロプロピレンがモル比で9：1～5：5であり、かつテトラフルオロエチレンを0～40モル%含み、さらに重量平均分子量が14万以下、重量平均分子量／数平均分子量が3.0以下であり、実質的にヨウ素を含まず、加硫したときの圧縮永久歪みが30%以下である含フッ素ポリマー。
10. 請求の範囲第9項記載の含フッ素ポリマー、加硫剤、および加硫促進剤からなる含フッ素ポリマー組成物。
11. 請求の範囲第1項記載の製造方法により得られ、121℃におけるムーニー粘度が15以下、および実質的にヨウ素を含まない含フッ素ポリマーからなる加工助剤。
12. 請求の範囲第9項記載の含フッ素ポリマーからなる加工助剤。
13. 請求の範囲第11項記載の加工助剤と、121℃におけるムーニー粘

度が1.5以上である含フッ素ポリマーとからなる含フッ素ポリマー組成物。

14. 請求の範囲第12項記載の加工助剤と、121℃におけるムーニー粘度が1.5以上である含フッ素ポリマーとからなる含フッ素ポリマー組成物。

15. 請求の範囲第10項記載の含フッ素ポリマー組成物を、減圧下、脱泡処理しながら1次加硫する加硫フッ素ゴムの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/09315

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C08F2/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ C08F2/00-2/60, 214/22		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI/L		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 06-49138 A (Ausimont S.p.A.), 22 February, 1994 (22.02.94), Claims; Par. Nos. [0011], [0016]; examples 1 to 6 & EP 445839 B & US 5175223 A	6, 8-10, 12, 14, 15
A	JP 09-110937 A (Nippon Mektron, Ltd.), 28 April, 1997 (28.04.97), Claims & US 5994487 A & DE 19642029 A	1-15
A	JP 2001-316406 A (Nippon Mektron, Ltd.), 13 November, 2001 (13.11.01), Claims (Family: none)	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 October, 2003 (28.10.03)		Date of mailing of the international search report 11 November, 2003 (11.11.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09315

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-240608 A (Daikin Industries, Ltd.), 04 September, 2001 (04.09.01), Claims & US 6388033 B	1-15
A	JP 2000-502123 A (E.I. Du Pont De Nemours & Co.), 22 February, 2000 (22.02.00), Claims & WO 97/19982 A & US 5789489 A & EP 863941 A	1-15
A	JP 01-319512 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 25 December, 1989 (25.12.89), Claims (Family: none)	1-15
A	JP 62-112611 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 23 May, 1987 (23.05.87), Claims (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C 0 8 F 2 / 0 0

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C 0 8 F 2 / 0 0 - 2 / 6 0 , 2 1 4 / 2 2

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

W P I / L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 06-49138 A(アウシモント、ソチエタ、ペル、アツィオーニ)199 4. 02. 22 特許請求の範囲, [0011], [0016]及び実施例1-6&EP 445839 B&US 517 5223 A	6, 8-10, 12, 14, 15
A	JP 09-110937 A(日本メクトロン株式会社)1997. 04. 28 特許請求の範囲&US 5994487 A&DE 19642029 A	1-15
A	JP 2001-316406 A(日本メクトロン株式会社)2001. 11. 13 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 8 . 1 0 . 0 3

国際調査報告の発送日

11.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉澤 英一

4 J

9 5 4 3

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-240608 A(ダイキン工業株式会社)2001. 09. 04 特許請求の範囲&US 6388033 B	1-15
A	JP 2000-502123 A(イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アン ド・カンパニー)2000. 02. 22 特許請求の範囲&WO 97/19982 A&US 5789489 A&EP 863941 A	1-15
A	JP 01-319512 A(旭化成工業株式会社)1989. 12. 25 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-15
A	JP 62-112611 A(旭化成工業株式会社)1987. 05. 23 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-15